

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060865

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

C22C 1/00
B22F 3/10
C22C 19/00
// H01M 8/04

(21)Application number : 2000-254228

(71)Applicant : TOYOTA INDUSTRIES CORP

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : NAGAMURA MANABU
KINOSHITA KYOICHI

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method by which the plateau pressure of a hydrogen storage alloy can be controlled by changing the producing conditions of the alloy, particularly changing the sintering time without changing the constituting elements of the hydrogen storage alloy and the weight ratio, atomic number ratio or the like of the elements, i.e., without changing its composition.

SOLUTION: This method for producing a hydrogen storage alloy (such as $\text{Ca}_{91.33}\text{Ni}_6$) includes a mixed powder controlling stage, a compact producing process and a sintered body producing process. In the mixed powder controlling process, two or more raw materials including at least one selected from Ca, Mg and Ni are weighted and mixed, and in the compact producing process, the powdery mixture is compacted. Further, in the sintered body producing process, the compact is sintered at a prescribed temperature (e.g. at 900°C) for a prescribed sintering time. The prescribed sintering time is decided by the relation between the sintering temperature and the plateau pressure in a specified temperature of the hydrogen storage alloy. The longer the sintering time is made, the higher the plateau pressure is made.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60865
(P2002-60865A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 2 C 1/00		C 2 2 C 1/00	N 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/10		B 2 2 F 3/10	A 5 H 0 2 7
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F
// H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-254228(P2000-254228)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71) 出願人 000003218

株式会社豊田自動織機

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72) 発明者 長村 孝

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機製作所内

(72) 発明者 木下 恭一

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機製作所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 4K018 AA08 BD07 DA11 KA38
5H027 BA14

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金の構成元素、および元素重量比や原子数比等、すなわち組成を変えずに、合金の製造条件、特に焼結時間を変えることで水素吸蔵合金のプラトー圧を制御できる製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の水素吸蔵合金（例えばCaMg_{1.33}Ni₆）の製造方法は、混合粉調整工程と成形体作製工程と焼結体作製工程とを含む。混合粉調整工程はCa、Mg及びNiのうち少なくとも1種を含む2以上の原料を秤量して混合する工程であり、成形体作製工程は混合粉を成形する工程である。また、焼結体作製工程は、成形体を所定の焼結温度（例えば900℃）で所定の焼結時間焼結する工程である。所定の焼結時間は、焼結温度と水素吸蔵合金の特定温度におけるプラトー圧との関係により決定される。焼結時間が長くなるほど、得られた合金のプラトー圧は高くなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 CaMg_xNi_y ($1 \leq x \leq 2$, $5 \leq y \leq 6$) で表される水素吸蔵合金の製造方法であって、
カルシウム、マグネシウムおよびニッケルのうち少なくとも1種を含む2以上の原料を秤量し、これらを混合して混合粉を調製する混合粉調製工程と、
該混合粉を成形し成形体を作製する成形体作製工程と、
該成形体を所定の焼結時間焼結して焼結体を作製する焼結体作製工程と、
を含んでなり、
前記焼結体作製工程における前記所定の焼結時間は、焼結温度と、前記水素吸蔵合金の特定温度におけるプラトー圧とに関係付けられる時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 前記 x 、 y はそれぞれ $x = 1.33$ 、 $y = 6$ であり、前記水素吸蔵合金は組成式 $\text{CaMg}_{1.33}\text{Ni}_6$ で表される請求項1に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 前記 x 、 y はそれぞれ $x = 2$ 、 $y = 6$ であり、前記水素吸蔵合金は組成式 CaMg_2Ni_6 で表される請求項1に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 前記焼結温度が 850°C 以上 950°C 以下であり、前記焼結時間 t は、前記水素吸蔵合金の 20°C における水素吸蔵過程の前記プラトー圧を P として、

$$\{(\ln P + 3.461 - 0.25) / 0.062\} \leq t \leq \{(\ln P + 3.461 + 0.25) / 0.062\}$$
 の範囲内である請求項2に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵合金の製造方法、より詳細には焼結温度を変更することにより合金のプラトー圧を制御することができる水素吸蔵合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、所定の条件で気体の水素を水素化物という固体の形で吸蔵し、別の条件で放出可能な水素吸蔵合金が注目されている。この合金は、爆発性のある水素を安全な固体の形で貯蔵できる、水素吸蔵の際水素化反応により熱を発生する等の種々の特性を有する。このため燃料電池、冷暖房空調システム等への実用化が期待されている。

【0003】 実用化への期待に応えるべく、これまでに水素吸蔵量の多い合金として、 TiFe 、 TiCr_2 、 Mg_2Ni 、 CaNi_5 、 LaNi_5 等の2成分系合金が開発されている。また、2成分系合金の少なくとも一部を他の元素で置換し、特許第2955662号、特開平11-217643号に開示されているような3成分系、又は4成分系とした合金も開発されている。

【0004】 これらの水素吸蔵合金の性能を示すパラメータには水素吸蔵量、水素放出量、プラトー圧等がある。ここで一般的に、プラトー圧とは、プラトー領域における水素平衡圧力のことである。また、プラトー領域とは、一定温度下での水素吸蔵、放出過程において、圧力を微小に変化させるだけで合金が大量の水素を吸蔵、放出できる領域のことである。

【0005】 例えば水素吸蔵過程でのプラトー領域においては、合金は水素との固溶体（以下「 α 相」と称す）から水素化物（以下「 β 相」と称す）へと相変化する。自由度 F は、 $F = C - P + 2$ （ C ：成分数、 P ：相数）という式で表され、プラトー領域では、 C は、水素ガスと合金があるため $C = 2$ となる。また P は、上述したように α 相と β 相、水素ガスがあるため $P = 3$ となる。したがって自由度 $F = 1$ となり、理論上では、温度一定、圧力一定という条件下で合金の相のみが α 相から β 相へと変化する、すなわち水素吸蔵量のみが変化することが判る。ただし実際のプラトー圧は一定ではない場合が多い。これは水素吸蔵合金はその内部に様々な金属間化合物を含有しており、これら金属間化合物の水素吸蔵特性が異なるからである。

【0006】 プラトー領域における水素吸蔵量、または放出量は、一般的には合金の全水素吸蔵量、放出量の $80\% \sim 90\%$ を占めているため、実際の水素吸蔵、放出はこのプラトー領域で行われている。したがって、例えば、常温（ $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ）下で、圧力調整機構の無い設備で水素吸蔵合金を使用するような場合は、その合金の常温におけるプラトー圧は大気圧（ 0.1013MPa ）程度であることが好まれる。ところが、現実には合金のプラトー圧が合金の使用環境下における圧力（上記例の場合は大気圧）と同程度である場合は少ない。プラトー圧が合金の使用環境における圧力と著しく相違すると、合金の全水素吸蔵量、放出量の大半を占めているプラトー領域を有効に利用できない。

【0007】 このように、プラトー圧は、所定の環境下における水素吸蔵合金の実用性に大きく影響することから、従来は、合金の構成元素を変えたり、また、特開平8-157980号に紹介されている方法のように、合金の構成元素は変えないでその元素重量比や原子数比を変えたりすることによりプラトー圧の制御を行っていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した方法でプラトー圧の制御を行う場合、以下の問題が生じる。まず、合金の構成元素を変えることによりプラトー圧を制御する方法によると、必ずしも水素吸蔵特性の良好な元素が使えないという問題がある。また、合金の構成元素は変えないでその元素重量比や原子数比を変えたりすることによりプラトー圧を制御する方法によると、水素吸蔵特性の良好な元素を使うことは可能でも、プラトー

圧制御のためにその使用量が制限される場合もある。

【0009】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、水素吸蔵合金の構成元素、および元素重量比や原子数比等、すなわち組成を変えずに、製造過程における製造条件、特に焼結体作製工程における焼結時間を変えることで水素吸蔵合金のプラトー圧を制御できるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づき完成されたものであり、所望のプラトー圧を有する水素吸蔵合金を簡便に製造できる製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、組成式 $CaMg_xNi_y$ ($1 \leq x \leq 2.5$, $5.5 \leq y \leq 6.5$) で表される水素吸蔵合金の製造方法であって、カルシウム、マグネシウムおよびニッケルのうち少なくとも1種を含む2以上の原料を秤量し、これらを混合して混合粉を調製する混合粉調製工程と、該混合粉を成形し成形体を作製する成形体作製工程と、該成形体を所定の焼結時間焼結して焼結体を作製する焼結体作製工程とを含んでなり、前記焼結体作製工程における前記所定の焼結時間は、焼結温度と、前記水素吸蔵合金の特定温度におけるプラトー圧とに関係付けられる時間であることを特徴とする。

【0011】つまり、本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、焼結体作製工程における焼結時間を変えることにより、焼結時における原料金属粒子の拡散反応の反応性を変化させ合金組織の均質性、緻密性を調整して、合金のプラトー圧を制御するものである。

【0012】一般に水素吸蔵合金の製造方法としては、数種の金属粉末等を混合し、高周波誘導炉、プラズマ炉等の溶融炉で溶融し、これを鋳型に流し込むことにより合金を製造する鋳造法や、原料となる数種の金属粉末等を混合し、成形し、これを焼結することによって合金を製造する焼結法等が採用される。本発明の製造方法が対象とする $Ca-Mg-Ni$ 系合金において鋳造法を採用すると、ニッケルの融点が 1453°C と非常に高いため、この温度より高い温度環境を作ることが可能な炉を設置することが必要となる。このため、 $Ca-Mg-Ni$ 系水素吸蔵合金の製造方法としては、ニッケルの融点の $1/3 \sim 1/2$ の温度（タンマン温度）であっても拡散反応が進行する焼結法が好んで適用される。

【0013】焼結法を採用する場合は、反応が原料粉末がすべて固相、または一部のみ液相の状態で行進する拡散反応であるため、反応がゆっくりと進行する。したがって製造された合金中において、合金構成元素の原子の拡散程度によって、ミクロ的に見れば、必ずしも一様な状態になっているとは限らない。つまり、合金の各部においては、組成のバラツキ、あるいは、結晶構造の相違が見られる。この各部の相違は、合金の水素吸蔵特性を左右することになる。

【0014】同じ焼結温度において、焼結時間が長いと、得られた水素吸蔵合金のプラトー圧は高くなる。逆に、焼結時間が短いと、合金のプラトー圧は低くなる。この原因は定かではないが、以下のように考えることができる。つまり、焼結時間が長いほど、プラトー圧の低い成形体が減少し、プラトー圧の高い焼結体が増加するため、焼結時間と共にプラトー圧が高くなる。なお、この現象は、本発明者が行った実験により確かめられている。

【0015】本発明の製造方法は、この現象を巧みに利用したものであり、焼結温度を略一定に保ったまま行う焼結法において、焼結時間を変化させることで各構成元素の原子の拡散程度を変化させ、焼結して得られる合金の多様なミクロ的構造変化に起因する特性、特に上述したプラトー圧を変化せしめる製造方法となる。

【0016】したがって、本発明の水素吸蔵合金の製造方法によれば、合金全体の構成元素や組成を変えることなく、従来、合金の水素吸蔵特性制御因子として注目されなかった焼結時間を調整するという手段により、水素吸蔵量等他の水素吸蔵特性を犠牲にすることなく、合金の使用環境に対応した所望のプラトー圧を有する合金を簡易に製造することができる。

【0017】なお、上述したように、実際の合金におけるプラトー圧は一定ではなく幅があり、また不明確な場合が多い。したがって、本明細書では、明確である水素吸蔵量を基準にプラトー圧を定義し、ある温度における、合金の限界水素吸蔵量（それ以上圧力を上げても合金が水素を吸蔵しない水素飽和量）を100%とし、合金が全く水素を吸蔵していない状態の吸蔵量を0%とした場合における50%の水素吸蔵量を示す際の水素平衡圧力のことをいうものとする。また、本明細書におけるプラトー圧の測定方法としては、下記実施例において詳しく説明するが、一定温度における水素平衡圧力と合金の水素吸蔵量との変化を測定するいわゆる容量法を採用するものとする。さらにまた、水素吸蔵過程におけるプラトー圧と、水素放出過程におけるプラトー圧とは、互いに相関していることから、いずれか一方を採用し、それを基に焼結時間を設定すればよい。

【0018】上述したように本発明が内包する技術的思想は、水素吸蔵合金の製造方法として具現化されるが、その技術的思想は、組成式 $CaMg_xNi_y$ ($1 \leq x \leq 2.5$, $5.5 \leq y \leq 6.5$) で表され焼結法によって製造される水素吸蔵合金のプラトー圧制御方法であって、焼結温度を固定し、焼結時間を変化させることによって、その合金のプラトー圧を制御するプラトー圧制御方法というカテゴリーで具現化することもできる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水素吸蔵合金の製造方法の実施の形態について、適用される水素吸蔵合金および各製造工程の項目に分けてそれぞれ詳しく説明す

る。

【0020】(1)適用される水素吸蔵合金
本発明の製造方法が適用される水素吸蔵合金は、組成式 CaMg_xNi_y ($1 \leq x \leq 2.5$, $5 \leq y \leq 6.5$) で表される水素吸蔵合金である。本水素吸蔵合金は、2成分系の水素吸蔵合金の類型である AB_2 型、 AB_3 型、あるいはそれらに近似した構造をもち、水素との結合力が強いA原子の位置は、CaおよびMgが占有し、水素との結合力が弱いB原子の位置には、Niが占有した構造となっている。

【0021】CaおよびMg原子は水素との結合力が強く、水素を安定した状態で吸蔵することができるため、水素吸蔵量は多くプラトー圧は高いが、逆に安定であるため高温にならないと水素を放出しない。一方、Ni原子は水素との結合力が弱いため水素吸蔵量は少なくプラトー圧は低い、水素を放出しやすい。また、Caは、資源的に豊富なため安価であり、また軽量なため単位重量あたりの水素吸蔵量が多いという特性を有し、Mgは、Caと同様の特性を有し、またCaより原子半径が小さいという特性を有している。さらにまた、Caの方がMgより原子半径が大きいため、これらの原子を併用してA原子位置を占有すると、合金結晶中において水素が吸蔵される格子間位置を拡張することができ、より水素吸蔵量を増やすことができる。

【0022】組成式中のxおよびyの値がそれぞれ $1 \leq x \leq 2.5$, $5 \leq y \leq 6.5$ となる水素吸蔵合金は、それぞれの構成元素の組成比が適切な範囲にあり、水素吸蔵特性等の良好な、実用的な水素吸蔵合金であることから本発明の製造方法を適用するものとした。また、確認の結果、この組成範囲のCa-Mg-Ni系合金は、焼結過程における焼結時間の変更によるプラトー圧の変更が比較的容易に行うことが可能である。

【0023】上記水素吸蔵合金は、上記組成範囲の中で、種々の組成の異なる合金が存在する。これらの中でも、以下に掲げる2つの組成の水素吸蔵合金は、本発明者によって、特に特性の良好な合金として創出されたものであり、本発明の製造方法を適用して製造する価値が高い。

【0024】その一つは、上記組成式中のx、yがそれぞれ $x = 1.33$, $y = 6$ であり、組成式 $\text{CaMg}_{1.33}\text{Ni}_6$ で表される水素吸蔵合金である。 CaMg_xNi_y で表される水素吸蔵合金の一実施形態としての $\text{CaMg}_{1.33}\text{Ni}_6$ 合金 ($\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_2\text{Ni}_6$ 合金と呼んでもよい) は、2元系合金における AB_3 型に類型される構造であってA元素を過剰に含有させた構造を有し、上記組成範囲にある他の水素吸蔵合金と比較して、特に水素吸蔵量が多く、またプラトー領域が広い。したがって、 $\text{CaMg}_{1.33}\text{Ni}_6$ 合金に本発明の製造方法を適用すると、水素吸蔵量を犠牲にすることなく、広いプラトー領域を使用環境に応じた所望の圧力で利用可能な合金を製

造することができる。

【0025】また、もう一つは、上記組成式中のx、yがそれぞれ $x = 2$, $y = 6$ であり、組成式 CaMg_2Ni_6 で表される水素吸蔵合金である。この CaMg_2Ni_6 合金は、2元系合金における AB_2 型に類型される構造を有し、常温における水素吸蔵量が多い。また、高価なNiの含有比が小さいため合金が安価である。したがって、 CaMg_2Ni_6 合金に本発明の製造方法を適用すると、水素吸蔵量を犠牲にすることなく、安価で、かつ所望の圧力で水素を吸蔵、放出する合金を製造することができる。

【0026】(2)各製造工程

本発明の製造方法は、カルシウム、マグネシウムおよびニッケルのうち少なくとも1種を含む2以上の原料を秤量し、これらを混合して混合粉を調製する混合粉調製工程と、その混合粉を成形し成形体を作製する成形体作製工程と、その成形体を所定の焼結時間焼結して焼結体を作製する焼結体作製工程とを含んで構成される。以下、工程ごとに説明する。

【0027】〈混合粉調製工程〉混合粉調製工程では、カルシウム、マグネシウムおよびニッケルのうち少なくとも1種を含む2以上の原料を秤量し、これを混合して混合粉を調製する。本工程は、その方法を特に限定するものではなく、通常の水素吸蔵合金の原料混合方法に従えばよい。

【0028】原料には、カルシウム、マグネシウム、ニッケルのそれぞれの単体金属を用いることもでき、それらのうちの2種以上を含む合金、例えば CaNi_5 、 Mg_2Ni 等を用いることもできる。原料の形態としては、粉状、顆粒状、フレーク状等種々の形態のものを使用することができる。混合における雰囲気は特に限定するものではないが、原料金属が酸化等しないようにするため、また、空气中を浮遊する塵等が原料金属の表面に付着しないようにするため、アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気中や真空中において混合するのが好ましい。混合に用いる機器についても特に限定するものではなく、ボールミル、ジェットミル、ジョークラッシャ等の公知の粉碎機器を用いることができる。

【0029】原料金属は焼結時の反応性等を考慮すると粒径が小さい方が好ましい。具体的には、粉状の原料を用いる場合、その粉体粒子が最大粒径において、カルシウムでは $50\mu\text{m}$ 以下のものを、マグネシウムでは $50\mu\text{m}$ 以下のものを、ニッケルでは $3\mu\text{m}$ 以下のものを、 CaNi_5 では $50\mu\text{m}$ 以下のものを、それぞれ用いることが望ましい。上記列挙した粉碎機器により混合を行うと、混合と同時に粉碎も行うことができるため、原料金属の粒径を細かくできるというメリットもある。特に顆粒状、フレーク状の原料金属を用いる場合に有効であ

【0030】〈成形体作製工程〉成形体作製工程では、上記混合粉調製工程にて調製した混合粉を成形し成形体（いわゆるペレット、タブレット等）を作製する。成形方法は特に限定するものではなく、公知の種々の成形方法を用いることができる。中でも、より好ましい成形方法は圧縮成形である。圧縮成形によると簡易に混合粉の成形体を得ることができ、また成形体内部の空孔の割合を小さくすることができる。なお、圧縮成形を行う場合、成形時に加える圧力は400～600MPa程度が好ましい。

【0031】〈焼結体作製工程〉焼結体作製工程では、上記成形体作製工程で得られた混合粉を成形し、焼結し焼結体を作製する。焼結は成形体を、所定の温度で所定の時間保持し、成形体を形成する金属元素を拡散反応させることにより行う。

【0032】焼結方法は、焼結温度を成形体を構成する一部の元素の融点よりも高い温度とし、この一部の元素が融解した状態で拡散反応が進行する液相焼結と、焼結温度を成形体を構成するすべての元素の融点よりも低い温度とし、すべての元素が固相の状態で拡散反応が進行する固相焼結とに大別される。本工程における焼結方法は、特に限定するものではなく、また焼結時の温度も特に限定するものではない。したがって原料としてカルシウム、マグネシウム、ニッケルの単体金属を用い、かつ液相焼結を行う場合は、カルシウムの融点は842℃、マグネシウムの融点は650℃、ニッケルの融点は1453℃であるから、650℃から1453℃の間の温度で焼結を行えばよい。また固相焼結を行う場合は650℃よりも低い温度で焼結を行えばよい。ただし、より反応時の拡散性が良好なため液相焼結の方が好ましい。

【0033】本工程は、本発明の製造方法において特徴をなす工程であり、その焼結条件で最も重要な役割を有するのは焼結時間である。焼結は、合金を構成する各元素の原子が互いに拡散し反応することによって起こる。したがって、焼結時間を変えることができる。つまり、焼結時間の拡散の程度を調整することができる。つまり、焼結時間が長いと、拡散が充分進行し、前述したように、プラトー圧は高くなり、逆に、焼結時間が短いと、拡散があまり進行しないため、合金のプラトー圧は低くなる。本発明の製造方法によれば、このようにして水素吸蔵合金のプラトー圧を制御することが可能となる。なお、焼結時の雰囲気は特に限定するものではないが、成形体の活性が高いことから不活性ガス雰囲気、真空中とするのが好ましい。

【0034】実験によって確かめられた結果に基づき、焼結時間とプラトー圧との関係を示せば、 $\text{CaMg}_{1.33}\text{Ni}_6$ 合金の場合、焼結温度が850℃以上950℃以下のとき、焼結時間 t は、水素吸蔵合金の20℃における水素吸蔵過程のプラトー圧を P として、 $\{(1nP + 3.461 - 0.25) / 0.062\} \leq t \leq \{(1nP +$

$P + 3.461 + 0.25) / 0.062\}$ の範囲内となる。このように焼結時間 t とプラトー圧 P との関係式を導出したことにより、合金の使用環境に対応した所望のプラトー圧を有する合金を、より簡易に製造することができる。

【0035】また、この範囲内において、より細かく区切って示せば、焼結時間 t を1時間とすれば、上記水素吸蔵合金の20℃における水素吸蔵過程のプラトー圧が $0.026 \text{ (MPa)} \leq P \leq 0.043 \text{ (MPa)}$ となり、同様に、焼結時間 t を10時間とすればプラトー圧が $0.045 \text{ (MPa)} \leq P \leq 0.075 \text{ (MPa)}$ と、焼結時間 t を30時間とすればプラトー圧が $0.157 \text{ (MPa)} \leq P \leq 0.259 \text{ (MPa)}$ と、焼結時間 t を50時間とすればプラトー圧が $0.543 \text{ (MPa)} \leq P \leq 0.895 \text{ (MPa)}$ と、それぞれなる。

【0036】以上のように、本発明の製造方法では、 Ca-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を焼結法にて製造する際に、焼結体作製工程における焼結時間を変更するという極めて単純な手段によって、同組成であるにもかかわらずプラトー圧の異なる水素吸蔵合金を容易に作り分けることが可能となる。

【0037】〈その他〉本実施形態の水素吸蔵合金の製造方法は、上述した混合粉調製工程、成形体作製工程、焼結体作製工程を含むことを特徴とするが、これら以外の工程を含むことを特に制限するものではない。

【0038】例えば、水素吸蔵合金の表面積は広い方が、より水素との反応性が良くなることが広く知られている。このため、合金の表面積を増加させる目的で、焼結体作製工程の後に、焼結体をボールミル、ジェットミル等の公知の装置を用いて粉碎する粉碎工程を追加するものであってもよい。

【0039】また、合金が水素の吸蔵、放出を繰り返すと、水素が合金の結晶中の格子間位置に対し、出入りを繰り返すことになる。このため結晶は拡張、収縮を繰り返すことになり、合金が徐々に微粉化する場合がある。この微粉化を防ぐため、焼結体作製工程の後に、合金表面に銅等によるメッキ処理、フッ素処理等のコーティング処理等を施す工程を追加してもよい。また、上記焼結体作製工程後の粉碎工程のさらに後から、粉状の合金表面にメッキ処理等を施し、合金をカプセル化する工程を追加することもできる。さらにまた、焼結体作製工程の後に、合金を焼鈍（アニール）する工程を追加することも可能である。

【0040】以上、本発明の水素吸蔵合金の製造方法の実施形態を説明した。上記実施形態は一例として掲げたものであり、本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、決して上記実施形態に限定されるものではなく、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0041】

【実施例】上記実施形態に基づく本発明の製造方法により、焼結温度を種々変更して、組成式 $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_2\text{Ni}_9$ で表される4種類の水素吸蔵合金サンプルを製造した。また、これらのサンプルに対し水素吸蔵放出試験を行った。以下、これらの $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_2\text{Ni}_9$ 合金サンプルの製造方法、およびこれらのサンプルに対して行った実験を本実施例の項において説明する。

【0042】〈実施例1〉原料として CaNi_5 粉と Mg 粉と Ni 粉とを用い、アルゴンガス雰囲気中において、混合後に Ca と Mg と Ni の含有比が1.5:2:9となるようにそれぞれの原料を秤量した。なお、各々の原料粉末は、それぞれの粒子の最大粒径が、 CaNi_5 粉では $600\mu\text{m}$ 以下、 Mg 粉では $80\mu\text{m}$ 、 Ni 粉では $2\sim3\mu\text{m}$ のものを用いた。秤量後、それぞれの粉末を1つの容器に入れ、アルゴンガス雰囲気中、転動ミルにて攪拌、混合し、混合粉を調製した。次に、得られた混合粉を圧縮成形により成形した。成形時の荷重は 343kN （成形圧 485MPa ）とした。また成形体であるタブレットの寸法は、厚さ 10mm 、直径 30mm とした。

【0043】そして、このタブレットをアルゴンガス雰囲気中で焼結温度 900°C の下、1時間の焼結時間保持することにより焼結し、組成式 $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_2\text{Ni}_9$ で表される水素吸蔵合金の焼結体を作製した。最後に、この焼結物を粉砕し、最大粒径は $100\mu\text{m}$ 以下となるような粉状体の水素吸蔵合金とした。この水素吸蔵合金を、実施例1のサンプルとした。

【0044】〈実施例2〉焼結時間を10時間とする以外は、上記実施例1と同様の条件で、同じ組成の水素吸蔵合金を製造した。この水素吸蔵合金を実施例2のサンプルとした。

【0045】〈実施例3〉焼結時間を30時間とする以外は、上記実施例1と同様の条件で、同じ組成の水素吸蔵合金を製造した。この水素吸蔵合金を実施例3のサンプルとした。

【0046】〈実施例4〉焼結時間を50時間とする以外は、上記実施例1と同様の条件で、同じ組成の水素吸蔵合金を製造した。この水素吸蔵合金を実施例4のサンプルとした。

【0047】〈水素吸蔵放出試験〉上記それぞれのサンプルに対して、 20°C の温度条件下における水素平衡圧力と水素吸蔵、放出量との関係を測定すべく水素吸蔵放出試験を行った。水素平衡圧力と水素吸蔵、放出量との関係は以下のようにして測定した。まず、既知体積の蓄圧容器に充てんされている水素を、恒温槽により 20°C に保持されているサンプル入り容器に導入して、サンプルに水素を吸蔵、放出させ平衡状態に到達させた。合金の水素吸蔵量は、水素をサンプル入り容器に導入する前後の圧力の変化と系の内容積から気体の状態方程式に基

づいて計算した。なお、系の内容積とは水素蓄圧容器、サンプルを入れてある容器、および配管等の体積の和である。次に、蓄圧容器の水素圧を変えて同様の操作を行い、その水素圧における水素吸蔵量を測定した。このような操作を、水素放出量を測定する場合は蓄圧容器の水素圧を上げながら、また水素吸蔵量を測定する場合は蓄圧容器の水素圧を下げながら繰り返すことにより様々な水素平衡圧力における水素吸蔵量を測定し、水素平衡圧力-水素吸蔵、放出量等温線を作成した。

【0048】〈試験結果による特性評価〉測定により作成した 20°C における水素平衡圧力-水素吸蔵、放出量等温線（ヒステリシス曲線）を図1に示す。図中◆印は実施例1のサンプル（焼結時間1時間）のデータを、■印は実施例2のサンプル（焼結時間10時間）のデータを、▲印は実施例3のサンプル（焼結時間30時間）のデータを、●印は実施例4のサンプル（焼結時間50時間）のデータをそれぞれ示す。なお図中のヒステリシス曲線においては、上側が水素吸蔵過程を、下側が水素放出過程をそれぞれ示している。

【0049】ヒステリシス曲線の水素吸蔵過程の部分に基に、それぞれのサンプルの水素吸蔵過程におけるプラトー圧を測定した。それぞれのヒステリシス曲線において、限界水素吸蔵量（ヒステリシス曲線の右端に相当する水素吸蔵量）を100%とし、サンプルが全く水素を吸蔵していない状態における水素吸蔵量（すなわち0wt%）を0%とし、その場合における50%の水素吸蔵量を示す水素平衡圧力をもって、それぞれのサンプルのプラトー圧とした。

【0050】水素吸蔵過程におけるプラトー圧は、実施例1のサンプルが 0.03MPa であり、以下それぞれ、実施例2のサンプルが 0.058MPa 、実施例3のサンプルが 0.25MPa 、実施例4のサンプルが 0.61MPa であった。この結果から、焼結時間が長くなる程、得られた合金のプラトー圧が高いことが判った。したがって、本発明の製造方法は、焼結時間を変更することにより、水素吸蔵合金のプラトー圧を変更することができることが確認できた。

【0051】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、 $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Ni}$ 系水素吸蔵合金のプラトー圧を、焼結時間を調整するという比較的簡単な作業により制御することができる製造方法である。すなわち本発明の水素吸蔵合金の製造方法によると合金の使用環境に対応した所望のプラトー圧を有する合金を簡易に、また自在に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 焼結時間の違うそれぞれの実施例のサンプルの 20°C における水素平衡圧力-水素吸蔵、放出量等温線を示す。

【図1】

